

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-295850

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl. C09J 4/00

(21)Application number : 07-102628

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1995

(72)Inventor : IKEGAMI YUKIHIRO
KASAI TOSHIHIRO

(54) ACRYLIC SOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an acrylic sol not evolving a hydrogen chloride gas during incineration, excellent in compatibility with a plasticizer, film forming properties and storage stability.

CONSTITUTION: This acrylic sol comprises (I) an acrylic polymer particle consisting of constituent units composed of (a-1) a specific (meth)acrylate unit excellent in compatibility with a plasticizer, (b-1) a prescribed methacrylate unit having low compatibility with a plasticizer and (b-2) a specific unsaturated carboxylic acid unit and having the constitution ratio of the component (a-1) decreasing from the central part toward the outermost part of the acrylic polymer particle (I) in multiple stages or continuously and the constituent ratios of the components (b-1) and (b-2) increasing from the central part toward the outermost part of the acrylic polymer particle in multiple stages of continuously, (II) a plasticizer and (III) a filler.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3464730

[Date of registration] 22.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An acrylic sol to which this acrylic polymer particle (I) is characterized by percentage of the configuration unit having a multistage story or GURANJIENTO mold structure of changing continuously, towards the outermost part from a core of a particle in an acrylic sol containing an acrylic polymer particle (I), a plasticizer (II), and a bulking agent (III).

[Claim 2] An acrylic polymer particle (I) Ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, i-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, ethylhexyl methacrylate, ethyl acrylate, At least one sort of acrylate (meta) units chosen from n-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, and tert-butyl acrylate (a-1), at least a kind of methacrylate unit chosen from methyl methacrylate and benzyl methacrylate (b-1) and at least a kind of unsaturated-carboxylic-acid unit chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid (b-2) It is constituted at least, from -- Or it decreases continuously, percentage of a ** (meta) acrylate unit (a-1) -- the outermost part from a core of an acrylic polymer particle (I) -- turning -- a multistage story -- An acrylic sol according to claim 1 to which percentage of this methacrylate unit (b-1) and an unsaturated-carboxylic-acid unit (b-2) is characterized by multistage story or increasing continuously towards the outermost part from a core of an acrylic polymer particle (I).

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the acrylic plastisol which consists of an acrylic polymer particle, a plasticizer, and a bulking agent, and the acrylic organosol which added the organic solvent to this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Current and the plastisol used widely industrially use as a principal component the vinyl chloride sol which a plasticizer is made to distribute polyvinyl chloride powder and a bulking agent, and is obtained, and what contains a pigment, a thermostabilizer, a foaming agent, a diluent, etc. by the use is still more common. This plastisol is used in various fields, such as an automobile, a carpet, wallpaper, and a floor.

[0003] On the other hand, it has the serious trouble it not only becomes destruction of an ozone layer, and the cause of acid rain, but that the vinyl chloride sol related product made to generate hydrogen chloride gas at the time of incineration damages an incinerator remarkably, and generates harmful matter called dioxin further from the point of an environmental problem, and waited for the appearance of the plastisol replaced with a vinyl chloride sol in the various goods fields.

[0004] The acrylic sol constituent is proposed by JP,55-16177,B to this demand as a plastisol which does not generate hydrogen chloride gas at the time of incineration. When a general-purpose plasticizer like dioctyl phthalate is used using the acrylic polymer particle of a homogeneity presentation system, this has the high solubility to said particle, and since a viscosity rise of an acrylic sol breaks out in several minutes after mixing and it becomes impossible [coating], it cannot be used practically. Moreover, although what carried out copolymerization of the soluble low monomer component to acrylic polymer is proposed in order to improve the coating stability and storage stability of an acrylic sol, this has the trouble of being easy to carry out bleed out of the plasticizer to the paint film surface after hardening. Thus, although hydrogen chloride gas is not generated at the time of incineration, the present condition is that it cannot be satisfied with the conventional acrylic sol of practicality ability, such as storage stability of not thickening at the time of a coating property and storage.

[0005] Moreover, in JP,6-25365,A, the plastisol characterized by making into a shell layer the copolymerization polymer of a plasticizer, the methyl methacrylate which has a plasticizer and non-compatibility for the styrene polymer which has good compatibility in a core layer and unsaturated carboxylic acid, and unsaturated alcohol is indicated. However, when the core layer and the shell layer have the double layer structure which consisted of two kinds of monomeric units from which compatibility with a plasticizer differs in this way, since compatibility with a plasticizer essentially runs short and the compatibility of the polymer of a core shell structure also runs short, within this polymer, the hardening paint film formed on high temperature and the gelation conditions of short-time heating tends to cause a layer separation phenomenon, and becomes weak. In making a cellular cel form with a foaming agent especially at the time of membrane formation, the defect of a gelation film becomes remarkable and becomes the paint film for which flexibility was extremely insufficient compared with a vinyl chloride sol product. Furthermore, in such a plastisol, it says that a good hardening paint film can be formed only under limited conditions which use a phosphoric ester system as a plasticizer, and have a ring in the ester section, and since the bleed out of a plasticizer occurred on a paint film, plasticizers currently used widely by the vinyl chloride sol, such as cheap dioctyl phthalate and JIISO nonyl phthalate, were not able to be used.

[0006] Then, although this invention persons tried the plastisol which blended many polymer in the core section with high compatibility with the plasticizer as a cure of the bleed out of a plasticizer, it was not what long-term distribution stability of polymer is inadequate, and it can still satisfy fully with a plasticizer since it dissolves and sol viscosity increases, swelling and.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without generating hydrogen chloride gas at the time of incineration, dioctyl phthalate, JIISO nonyl phthalate, etc. are cheap, use of an advantageous general-purpose dialkyl phthalate system plasticizer is industrially possible for this invention, and there is little viscosity change, and under a high temperature condition, distributed stability [as opposed to a plasticizer in the bottom of room temperature conditions] aims easy at offering the plastisol which there is no bleed out of a plasticizer and can form a flexible good hardening paint film, while dissolving and gelling.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining the above-mentioned technical problem wholeheartedly, by considering as an acrylic polymer particle to which percentage of a specific monomeric unit has a multistage story or GURANJIENTO mold structure of changing continuously, towards the outermost part from a particle core, this invention persons found out that the above-mentioned technical problem was solvable, and resulted in this invention. That is, this invention has this acrylic polymer particle (I) in an acrylic sol in which percentage of the configuration unit has a multistage story or GURANJIENTO mold structure of changing continuously, towards the outermost part from a core of a particle in an acrylic sol containing an acrylic polymer particle (I), a plasticizer (II), and a bulking agent (III).

[0009] Hereafter, an acrylic sol of this invention is explained to details. An acrylic sol of this invention consists of an acrylic polymer

particle (I), a plasticizer (II), and a bulking agent (III). An acrylic polymer particle of this (I) component A methacrylate unit (b-1) and methyl methacrylate with the compatibility of a plasticizer, an acrylate unit (a-1) with good (meta) compatibility, and a plasticizer low at least, at least a kind of methacrylate unit chosen from benzyl methacrylate (b-1) and at least a kind of carboxylic-acid unit chosen from a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid (b-2) from — it is constituted and has GURANJIENTO mold structure where percentage of these configuration units changes from a particle core multistage-wise or continuously towards the outermost part. concrete — percentage of an acrylate (meta) unit (a-1) — the outermost part from a core of an acrylic polymer particle (I) — turning — a multistage story — or it decreases continuously and percentage of this methacrylate unit (b-1) and an unsaturated-carboxylic-acid unit (b-2) has a multistage story or GURANJIENTO mold structure which increases continuously towards the outermost part from a core of an acrylic polymer particle (I). With such structure, a plasticizer can spread and gel with heating of 100 degrees C or more, and an acrylic sol which can form a hardening paint film can be obtained.

[0010] Although molecular weight of an acrylic polymer particle which is the (I) component of this invention changes with uses, 10,000–2,000,000 are desirable at weight average molecular weight. When this has weight average molecular weight smaller than 10,000, it is because an obtained acrylic polymer particle is in orientation which becomes easy to dissolve in a plasticizer, and it is in orientation it to become difficult to manufacture an acrylic polymer particle by emulsion polymerization when weight average molecular weight is larger than 2,000,000.

[0011] It is desirable still more desirable that it is 0.1–100 micrometers in an aggregated particle which a primary particle and/or a primary particle condensed from a point of balance of heating membrane formation nature and storage stability, and particle diameter of this (I) component is 3–30 micrometers. When this particle diameter is too large, diffusion of a plasticizer becomes poor at the time of heating membrane formation, and it is in orientation for perfect gelation not to take place. Moreover, when particle diameter is too small, it is in orientation which becomes inadequate [the storage stability of an acrylic sol]. Then, it is desirable to double with a military requirement and to optimize particle diameter.

[0012] Although a manufacture method of an acrylic polymer particle (I) used for this invention is not limited especially if percentage of a configuration unit which the particulate structure becomes from a specific monomer towards a core to the outermost part serves as a multistage story or structure of change continuously, its emulsion-polymerization method is desirable at especially a point that an emulsion containing an acrylic polymer particle (I) is obtained efficiently. An acrylic polymer particle (I) of this invention is obtained by solidifying and drying an emulsion containing an obtained acrylic polymer particle (I) by for example, the spray-drying method, acid, or salting-out.

[0013] An acrylate (meta) unit (a-1) which constitutes an acrylic polymer particle (I) used for this invention is a component with high compatibility with a plasticizer, and ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, i-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, Tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, ethylhexyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, tert-butyl acrylate, etc. are mentioned as this example. These may use together and use one sort or two sorts or more.

[0014] Moreover, a methacrylate unit (b-1) which constitutes an acrylic polymer particle (I) used for this invention is a component with low compatibility with a plasticizer, as an example, methyl methacrylate and benzyl methacrylate are mentioned and these either or both can be used for it. (b-2) As an unsaturated-carboxylic-acid unit which is a component, as an example, a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid are mentioned, and these can be used combining independent or two sorts or more.

[0015] In an acrylic polymer particle (I) used for this invention, in order to make the above GURANJIENTO structures form, while monomer mixture (I-a) containing the aforementioned (meta) acrylate component (a-1) and monomer mixture (I-b) containing said methacrylate component (b-1) and said unsaturated-carboxylic-acid component change the blending ratio of coal multistage-wise or continuously, it is desirable to perform a polymerization.

[0016] As monomer mixture (I-a), compatibility with a plasticizer may mix an unsaturated-carboxylic-acid component (a-2) other than a component (a-1) as a good component. Moreover, in order to adjust balance of compatibility with a plasticizer, and storage stability, monomer components (a-3) other than a component (a-1) component and (a-2) a component may be mixed.

[0017] As an example of unsaturated carboxylic acid which is this (a-2) component, a kind of unsaturated carboxylic acid chosen from an acrylic acid (meta), an itaconic acid, a crotonic acid, etc. is mentioned at least.

[0018] moreover (a-3), as an example of monomers other than a component which is a component (a-1), and a component (a-2) Acrylate (meta) of alcohol of carbon numbers 1–13, acrylonitrile, Acrylamide, N-dimethyl acrylamide, N-dimethyl methacrylamide, (Meta) N-dimethylaminoethyl methacrylate, N-diethylamino ethyl methacrylate, Vinyl acetate, styrene, alpha methyl styrene, an acrylic acid (meta), A crotonic acid, an itaconic acid, hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, ethylene glycol dimethacrylate, a divinylbenzene, glycidyl methacrylate, allyl compound methacrylate, etc. are mentioned. These may use together and use a kind or two sorts or more.

[0019] As for a ratio of these (a-1) components, a component (a-2), and (a-3) a component, it is desirable that it is $(a-1)/(a-2)/(a-3) = 50-100/40 / 40$ (% of the weight) from a flexible point of a hardening paint film. [0–40] [0–40] It is $(a-1)/(a-2)/(a-3) = 70-90/5 / 5$ (% of the weight) especially preferably. [0–5] [0–5]

[0020] Moreover, as monomer mixture (I-b), compatibility with a plasticizer may mix an unsaturated-carboxylic-acid unit (b-2) other than a component (b-1) as a low component. Moreover, monomeric units (b-3) other than a component (b-1) and a component (b-2) may be mixed and used in order to adjust balance of compatibility with a plasticizer, and storage stability.

[0021] (b-2) As an example of a component, as being chosen out of a methacrylic acid, an acrylic acid, an itaconic acid, and a crotonic acid, a kind is mentioned as it is few.

[0022] As an example of a component (b-3), moreover, acrylate of alcohol of carbon numbers 1–13 (meta), Acrylonitrile, acrylamide (meta), N-dimethyl acrylamide, N-dimethyl methacrylamide, N-dimethylaminoethyl methacrylate, N-diethylamino ethyl methacrylate, vinyl acetate, styrene, Alpha methyl styrene, an acrylic acid (meta), a crotonic acid, Hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, ethylene glycol dimethacrylate, a divinylbenzene, glycidyl methacrylate, allyl compound methacrylate, etc. are mentioned. These may use together and use a kind or two sorts or more.

[0023] A ratio of these (b-1) components, a component (b-2), and (b-3) a component is the point of the storage stability of an acrylic

sol, and it is desirable that it is $(b-1)/(b-2)/(b-3) = 60.5-99.5/10 / 29.5$ (% of the weight). [0.5-10] [0-29.5] It is $(b-1)/(b-2)/(b-3) = 75-99/5 / 20$ (% of the weight) especially preferably. [1-5] [0-20]

[0024] an acrylic polymer particle (I) of this invention -- setting -- a mixing ratio of monomer mixture (I-a) and monomer mixture (I-b) -- although it changes with selections of a monomer to mix, when purposiveness ability, such as compatibility with a plasticizer, the film formation nature of an acrylic sol of this invention, and storage stability, is taken into consideration, as for a rate, $(I-a)/(I-b)=30 / 70 - 70/30$ are desirable.

[0025] Although especially a plasticizer that is the (II) component of this invention is not limited, a high dialkyl phthalate system plasticizer of solvent power, such as dioctyl phthalate usually used widely by vinyl chloride sol, JIISO nonyl phthalate, di-isodecyl phthalate, and di-undecyl phthalate, can be used for it. Dioctyl phthalate, JIISO nonyl phthalate, etc. are industrially [cheaply and] desirable especially.

[0026] As for the amount of plasticizer (II) used for this invention, it is desirable that it is the 50 - 500 weight section to the acrylic polymer (particle I) 100 weight section. When there is less amount of this plasticizer used to the (I) component 100 weight section than 50 weight sections, viscosity of an acrylic sol may become high and may become impossible [coating], in [than the 500 weight sections] more, a content of a plasticizer increases too much and a hardening coat made to gel is in orientation in which a plasticizer becomes easy to carry out bleed out.

[0027] A bulking agent (III) used for this invention will not be especially limited, if it is the component which increases the quantity of an acrylic sol and can give concealment nature by coloring. As this example, a calcium carbonate, PARAITA, clay, colloidal silica, mica powder, diatomite, a kaolin, talc, Pentona Ito, glass powder, sand, an aluminum oxide, an aluminum hydroxide, an antimony trioxide, a titanium dioxide, carbon black, metal soap, a color, a pigment, etc. are mentioned. Especially, preferably, it is the purpose which increases the quantity of an acrylic sol, and a calcium carbonate, a titanium dioxide, etc. are mentioned.

[0028] As for an operating rate of a component used for this invention (III), it is desirable that it is the 50 - 500 weight section to the acrylic polymer (particle I) 100 weight section. This amount used is in orientation which various engine performance of an acrylic sol stops being able to discover easily in being fewer than 50 weight sections to the acrylic polymer particle 100 weight section, and in [than the 500 weight sections] more, it is in orientation for viscosity of an acrylic sol to become high too much.

[0029] For example, mineral TABEN etc. can be added to an acrylic sol of this invention as a diluent other than an above (I) - (III) component, and it can also consider as an organosol. Furthermore, according to the purpose, various kinds of additives, such as an adhesion promoter, a leveling agent, a tack inhibitor, a release agent, a defoaming agent, a foaming agent, a surfactant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a flame retarder, and perfume, can be blended.

[0030] An acrylic sol of this invention can be used as a charge of molding material used by charge of a coating material which can apply for various uses, for example, is used with brush painting, a spray coating method, a DIP coating method, a knife coating method, the roll coating method, the curtain flow coating method, an electrostatic coating method, etc., the DIP molding method, the cast molding method, the slash molding method, the low TESHONARU molding method, etc.

[0031] If gel formation temperature is the range which is 70-260 degrees C, the processing time can form a hardening paint film which is made to gel using an acrylic sol of this invention, and is obtained in the range for 30 seconds - 90 minutes, and it chooses conditions of this range suitably with the presentation of an acrylic sol, and should just perform them. Moreover, printing, embossing, and foaming processing can also be performed to a hardening paint film obtained depending on a use.

[0032] An acrylic sol of this invention can be applied to a coating, ink, adhesives, a binder, a sealing agent, etc., and can be applied also to casts, such as miscellaneous goods, a toy, industrial components, and an electrical part. Moreover, if it applies, for example to paper, cloth, etc., artificial leather, matting, medicine, a tarpaulin, etc. can be obtained, and if it applies to a metal plate, it can consider as an anticorrosion nature metal plate.

[0033]

[Example] Hereafter, this invention is explained to details using an example. However, the section in an example shows the weight section.

[0034] [The evaluation method]

[0035] the <sol engine performance> -- viscosity change: -- the viscosity (25 degrees C)/initial viscosity after neglect (25 degrees C) were measured with E mold viscometer of Tokyo Keiki Co., Ltd. for six days.

O -- <2.0**-- 2.0 - 3.0x-->3.0 storage stability; after preparing the acrylic sol and leaving it for six days at 25 degrees C, it applied to the base material and coating nature was evaluated.

O -- Coating possible ** -- It thickens by partial gelation and coating is difficulty x. -- Gelation advances and coating is violently impossible for thickening. [0036] the <paint film engine performance> -- non-bleed out nature: -- after forming a hardening paint film, **** estimated this paint film surface after 10 degrees C and one-week maintenance.

O Paint film homogeneity with ---bleed-out-less x-- bleed out : viewing estimated the condition of the hardening paint film after burning for 45 seconds at 200 degrees C.

O -- Paint film ** with the good and smooth heat welding of polymer -- Paint film x in which a part of heat welding of polymer is poor, and irregularity is -- After the heat welding of polymer was poor and formed the paint film flexibility:hardening paint film with much irregularity, it bent 180 degrees and viewing estimated the condition of this paint film.

O -- Crack-less x -- Those with a crack [0037] [Example 1]

The [preparation of monomer mixture (A1)] isobutyl methacrylate 120 section, the butyl acrylate 60 section, the methyl methacrylate 120 section, and the polyoxyethylene nonylphenyl ether (Kao Corp. make; trade name : emulgen 905) 6.0 section were mixed, and the monomer mixture (A1) 306 section was prepared.

[0038] The [preparation of monomer mixture (B1)] methyl methacrylate 550 section, the methacrylic-acid 7.2 section, and the dialkyl sulfo sodium-succinate (Kao Corp. make; trade name : Pelex OTP) 6 section were mixed, and the monomer component (B1) 563.2 section was prepared.

[0039] The pure water 1294 section, the polyoxyethylene nonylphenyl ether (Kao [Corp.] make; trade name: emulgen 910) 7.8 section,

and the potassium persulfate 1.8 section were supplied to [manufacture [of an acrylic polymer particle] (6 division dropping polymerization)] 5 l. 4 opening flask, and the temperature up was carried out to 70 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring by 130rpm. Next, it was dropped into said flask, having monomer covered [which mixed 5/12 amount of the monomer mixture (A1) prepared beforehand, and 1/12 amount of monomer mixture (B1)] it for 30 minutes, and held for 30 minutes, and the emulsion polymerization of a first stage eye was performed. Next, by making into a seed particle the particle which carried out the polymerization to the first stage eye, dropping and maintenance were repeated from the 2nd step to the 6th step on the conditions shown in a table 1, the emulsion polymerization was performed, and it held for 1 hour. Furthermore, the temperature up was carried out to 80 degrees C, the emulsion polymerization was ended after 1-hour maintenance, and the opalescence emulsion (40.1% of solid content) was obtained.

[0040]

[A table 1]

	(A1)	(B1)	滴下時間	保持時間
第1段目	5/12	1/12	30分	30分
第2段目	3/12	1/12	30分	30分
第3段目	3/12	2/12	30分	30分
第4段目	1/12	2/12	30分	30分
第5段目	——	3/12	30分	30分
第6段目	——	3/12	30分	30分

[0041] The obtained emulsion was set as the chamber inlet temperature of 120 degrees C, the chamber outlet temperature of 80 degrees C, and atomizer rotational frequency 25000rpm using the spray dryer (trade name: by the Okawara-ized ** machine company — 8 molds), spray drying was performed and fine-particles-ized, and the acrylic polymer particle with a mean particle diameter of 18 micrometers was obtained. Then, as a result of observing this obtained particle with an electron microscope (JEOL Co., Ltd. make), the primary particle 1 micrometer or less condensed, and the spherical particle around 18 micrometers was formed. Next, the dioctyl phthalate 80 section, the calcium-carbonate (product made from Takehara Chemical industry; trade name : neo light SP) 70 section, and the MINERARUTA ** N 20 section were added to the acrylic polymer particle 100 obtained section, and the acrylic sol was obtained.

[0042] As a result of carrying out physical-properties evaluation of this sol, the viscosity (25 degrees C) after leaving initial viscosity for six days at 3200cps and 25 degrees C was 3900cps, and its storage stability was enough practically. Used the knife coating machine for the tin plate, and applied to 50-micrometer thickness, and heat this sol for 45 seconds, it was made to gel at 200 degrees C, and the uniform hardening paint film was obtained. Even after holding this hardening paint film for one week at 10 degrees C, there was no bleeding of a plasticizer, and the compatibility with a plasticizer was good. Moreover, even if it bent this hardening paint film 180 degrees, there is no generating of a crack and it had sufficient flexibility.

[0043] Six kinds of acrylic polymer particles shown in a table 2 by the same method as examples 2 and 3 and the [examples 1-4 of comparison] example 1 were obtained.

[0044]

[A table 2]

実施例	アクリル重合体粒子の組成 (wt.%)				重量比 (A)/(B)
	モノマー成分 (A)		モノマー成分 (B)		
実施例 1	A1	iBMA/n-BA/MMA 40/20/40	B1	MMA/MAA 98.6/1.4	35/65
実施例 2	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B2	MMA/EMA/AA 88/10/2	40/60
実施例 3	A3	iBMA/n-BA/EMA/MMA/AA 50/20/17/12/1	B3	MMA/MAA 99/1	45/55
比較例 1	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B3	MMA/MAA 99/1	20/80
比較例 2	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B3	MMA/MAA 99/1	75/25
比較例 3	A4	iBMA/n-BA/EMA/MMA 12/20/18/55	B3	MMA/MAA 99/1	40/60
比較例 4	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B4	MMA/EMA/MAA 57/42/1	40/60
比較例 5	A5	iBMA/n-BA/MMA 40/20/40	B1	MMA/MAA 98.6/1.4	35/65
比較例 6	A6	nBMA/n-BA/EMA/MMA 58/17.1/16.6/8.3	B5	MMA/MAA 93.7/1.3	35.2/64.8

[0045] The cable address in a table is as follows.

3MA: Isobutyl methacrylate nBMA: Normal butyl methacrylate nBA : Normal butyl acrylate EMA : Ethyl methacrylate MMA : Methyl methacrylate MAA : Methacrylic acid AA : The hardening paint film was obtained like the example 1 using an acrylic sol and this except sing JiISO nonyl phthalate as an acrylic acid, next a plasticizer. These evaluation results are shown in a table 3.

[0046] Except the monomer mixture which mixed [example 5 of comparison] monomer mixture (A1) 1 / 6 amount and monomer mixture (B1) 1 / 6 amount being equally dropped from the 1st step to the 6th step, respectively, the polymerization was carried out with the same means as an example 1, the polymer particle without GURANJIENTO mold presentation structure was obtained, and the acrylic sol was prepared. And the hardening paint film was obtained like the example 1 using the obtained acrylic sol and this. This evaluation result is shown in a table 3.

[0047] [Example 6 of a comparison] The pure water 1251 section, the polyoxyethylene nonylphenyl ether (Kao Corp. make; trade name : emulgen 910) 8.5 section, and the potassium persulfate 1.0 section were supplied to 5l. 4 opening flask, and the temperature up was carried out to 70 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind, stirring by 150rpm. Into this, as a dropping monomer of the 1st step, whole-quantity dropping was carried out over 2 hours, the monomer mixture (A6) which mixed the n-butyl methacrylate 140 section, the n-butyl acrylate 41.4 section, the ethyl methacrylate 40 section, the methyl methacrylate 20 section, and the dialkyl sulfo sodium-succinate (Kao Corp. make; trade name : Pelex OTP) 5 section was held for further 1 hour, and the polymerization of the seed particle was carried out. next -- as the outermost monomer mixture -- the methyl methacrylate 445 section, the methacrylic-acid 6 section, and the dialkyl sulfo sodium succinate (Kao Corp.; -- trade name: -- whole-quantity dropping was carried out over 2 hours, and the monomer mixture (B5) which mixed the Pelex TP5 section was held for further 2 hours, and the temperature up was carried out to 80 degrees C, it held for 1 hour, the seed polymerization was ended, and the emulsion of the polymer particle content which has the two-layer structure of a core shell mold was obtained.) The acrylic polymer particle which fine-particles-ized the obtained emulsion like the example 1, and obtained it was blended for the same plasticizer as an example 1 etc., and the acrylic sol was created.

[0048] It did not become a film with the opaque and completely uniform gelation film of what has storage stability good [the obtained acrylic sol], but layer exfoliation was carried out partially. Moreover, when a gelation film was bent at 180 degrees, the fine crack occurred and flexibility was insufficient.

[0049]

[A table 3]

	アクリルゾルの性能		塗膜性能		
	粘度変化	貯蔵安定性	非ブリードアウト性	均一性	可撓性
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○～△	○	○	○	○
実施例 3	○	○～△	○	○	○
比較例 1	○	○	×	△	×
比較例 2	×	×	○	○	○
比較例 3	○	○	×	△	×
比較例 4	×	×	○	○	○
比較例 5	×	×	○	○	○
比較例 6	○	○	×	△	×

[0050] Since the example 1 of a comparison had few total amounts of a monomer component (A), the bleed out of a plasticizer generated the hardening paint film which what has the good storage stability of an acrylic sol gelled. Since the example 2 of a comparison had few total amounts of a monomer component (B) and the plasticizer-proof nature of an acrylic polymer particle was insufficient, dissolution of an acrylic polymer particle started at the room temperature, the viscosity of an acrylic sol rose, and storage stability became a defect. Since the example 3 of a comparison had too many amounts of MMA in a monomer component (A), the compatibility of an acrylic polymer particle and a plasticizer ran short, and the bleed out of a plasticizer generated the gelled hardening paint film. Moreover, in the example 4 of a comparison, since there were too few amounts of MMA in a monomer component (B), dissolution of an acrylic polymer particle started at the room temperature, the viscosity of an acrylic sol rose, and storage stability became a defect.

[Effect of the Invention] Thus, the acrylic sol of this invention does not generate hydrogen chloride gas at the time of incineration, and can obtain the general-purpose plastisol and general-purpose organosols which can be equal to practical use, using an advantageous plasticizer cheaply and industrially, such as dioctyl phthalate and JIISO nonyl phthalate, and the industrial meaning is size.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295850

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 12 日

(51) Int. Cl. ⁶

C09J 4/00

識別記号

JBK

F I

C09J 4/00

JBK

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平7-102628

(22) 出願日

平成 7 年 (1995) 4 月 26 日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 19 号

(72) 発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 60 号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 60 号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54) 【発明の名称】 アクリルゾル

(57) 【要約】

【目的】 焼却時に塩化水素ガスを発生することがなく、可塑剤との相溶性、造膜性及び貯蔵安定性に優れたアクリルゾルを得る。

【構成】 可塑剤と相溶性が良好な特定 (メタ) アクリレート単位 (a-1) と、可塑剤との相溶性が低い特定メタアクリレート単位 (b-1) 及び特定不飽和カルボン酸単位 (b-2) とを含む構成単位から構成され、且つ (a-1) 成分の構成比率がアクリル重合体粒子 (I) の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に減少し、(b-1) 及び (b-2) の構成比率がアクリル重合体粒子 (I) の中心部から最外部に向けて多段階もしくは連続的に増加するアクリル重合体粒子 (I)、可塑剤 (II) 及び充填剤 (III) を含有するアクリルゾル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アクリル重合体粒子（I）、可塑剤（II）および充填剤（III）を含有するアクリルゾルにおいて、該アクリル重合体粒子（I）が、粒子の中心部から最外部に向けて、その構成単位の構成比率が多段階もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有することを特徴とするアクリルゾル。

【請求項2】アクリル重合体粒子（I）が、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート及びtert-ブチルアクリレートから選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリレート単位（a-1）、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートから選ばれる少なくとも一種のメタクリレート単位（b-1）、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも一種の不飽和カルボン酸単位（b-2）とから少なくとも構成され、該（メタ）アクリレート単位（a-1）の構成比率がアクリル重合体粒子（I）の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に減少し、該メタクリレート単位（b-1）及び不飽和カルボン酸単位（b-2）の構成比率がアクリル重合体粒子（I）の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に増加することを特徴とする請求項1記載のアクリルゾル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル重合体粒子、可塑剤および充填剤からなるアクリルプラスチックゾル、およびこれに有機溶剤を加えたアクリルオルガノゾルに関する。

【0002】

【従来の技術】現在、工業的に広く用いられているプラスチックゾルは、ポリ塩化ビニルパウダーと充填剤を可塑剤に分散させて得られる塩ビゾルを主成分とし、さらに、用途により顔料、熱安定剤、発泡剤、希釈剤などを含むものが一般的である。このプラスチックゾルは、自動車、カーペット、壁紙、床等の種々の分野で用いられている。

【0003】一方、環境問題の点から、焼却時に塩化水素ガスを発生させる塩ビゾル関連製品は、オゾン層の破壊、酸性雨の原因となるばかりでなく、焼却炉を著しく損傷させ、さらにダイオキシンという有害物質を発生するという深刻な問題点を有しており、各種商品分野で塩ビゾルに替わるプラスチックゾルの出現が待たれていた。

【0004】この要求に対し、焼却時に塩化水素ガスを発生しないプラスチックゾルとして、特公昭55-16177号公報に、アクリルゾル組成物が提案されている。これは均一組成系のアクリルポリマー粒子を用いたものであり、ジオクチルフタレートのような汎用可塑剤を用い

た場合、前記粒子への溶解性が高く、混合後数分間でアクリルゾルの粘度上昇が起きて塗工不能となるため、実用上使用することができない。また、アクリルゾルの塗工安定性および貯蔵安定性を向上するために、アクリルポリマーに溶解性の低いモノマー成分を共重合させたものが提案されているが、これは、硬化後の塗膜表面に可塑剤がブリードアウトしやすいという問題点を有している。このように、従来のアクリルゾルでは、焼却時に塩化水素ガスを発生しないものの、塗工特性と貯蔵時に増粘しないといった貯蔵安定性等の実用性能を満足できないのが現状である。

【0005】また、特開平6-25365号公報では、可塑剤と良好な相溶性を有するスチレンポリマーをコア層に、可塑剤と非相溶性を有するメチルメタクリレート、不飽和カルボン酸及び不飽和アルコールの共重合ポリマーをシェル層とすることを特徴としたプラスチックゾルが開示されている。しかしながら、このようにコア層とシェル層が、可塑剤との相溶性の異なる2種類のモノマー単位から構成された複層構造を有している場合には、高温、短時間加熱というゲル化条件で形成した硬化塗膜は、本質的に可塑剤との相溶性が不足し、且つコア・シェル構造のポリマーの相溶性も不足するため該ポリマー内で層分離現象を起こしやすく、脆くなる。特に、発泡剤により成膜時に気泡セルを形成させる場合には、ゲル化膜の不良は顕著となり、塩ビゾル製品に比べ、極めて可撓性が不足した塗膜となる。さらに、このようなプラスチックゾルでは、可塑剤としてリン酸エステル系を使用し、且つエステル部に芳香環を有するような限られた条件下でのみ、良好な硬化塗膜を形成できるというものであり、塩ビゾルで汎用されている安価なジオクチルフタレートやジイソノニルフタレート等の可塑剤は、塗膜上に可塑剤のブリードアウトが発生するため使用することができなかった。

【0006】そこで、可塑剤のブリードアウトの対策として、本発明者らは可塑剤と相溶性の高いポリマーをコア部に多く配合したプラスチックゾルを試みたが、可塑剤によりポリマーが膨潤・溶解し、ゾル粘度が増加するため、長期分散安定性が不十分であり、未だ十分に満足できるものではなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、焼却時に塩化水素ガスを発生することなく、かつジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等の安価で工業的に有利な汎用のジアルキルフタレート系可塑剤の使用が可能であり、室温条件下では可塑剤に対する分散安定性が良く粘度変化が少なく、高温条件下では容易に溶解・ゲル化するとともに、可塑剤のブリードアウトがなく可撓性の良好な硬化塗膜を形成できるプラスチックゾルを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定のモノマー単位の構成比率が粒子中心部から最外部に向けて多段階もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有するアクリル重合体粒子とすることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明に至った。すなわち、本発明は、アクリル重合体粒子 (I)、可塑剤 (II) および充填剤 (III) を含有するアクリルゾルにおいて、該アクリル重合体粒子 (I) が、粒子の中心部から最外部に向けて、その構成単位の構成比率が多段階もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有するアクリルゾルにある。

【0009】以下、本発明のアクリルゾルについて、詳細に説明する。本発明のアクリルゾルは、アクリル重合体粒子 (I)、可塑剤 (II) および充填剤 (III) からなる。この (I) 成分のアクリル重合体粒子は、少なくとも可塑剤と相溶性が良好な (メタ) アクリレート単位 (a-1) と可塑剤との相溶性が低いメタアクリレート単位 (b-1) 及びメチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートから選ばれる少なくとも一種のメタクリレート単位 (b-1)、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも一種のカルボン酸単位 (b-2) とから構成され、これらの構成単位の構成比率が粒子中心部から最外部に向けて、多段的もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有する。具体的には、(メタ) アクリレート単位 (a-1) の構成比率がアクリル重合体粒子 (I) の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に減少し、該メタクリレート単位 (b-1) 及び不飽和カルボン酸単位 (b-2) の構成比率がアクリル重合体粒子 (I) の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に増加する、グラジエント型構造を有する。このような構造にすることにより、100℃以上の加熱で可塑剤が拡散してゲル化し、硬化塗膜を形成することができるアクリルゾルを得ることができる。

【0010】本発明の (I) 成分であるアクリル重合体粒子の分子量は、用途によって異なるが、重量平均分子量で10,000~2,000,000が好ましい。これは、重量平均分子量が10,000より小さい場合には、得られたアクリル重合体粒子は可塑剤に溶解しやすくなる傾向にあり、重量平均分子量が2,000,000より大きい場合には、乳化重合でアクリル重合体粒子を製造することが難しくなる傾向にあるためである。

【0011】この (I) 成分の粒子径は、加熱成膜性と貯蔵安定性のバランスの点から、一次粒子及び／又は一次粒子が凝集した二次粒子で0.1~100μmであることが好ましく、さらに好ましくは3~30μmである。この粒子径が大き過ぎると、加熱成膜時に可塑剤の拡散が不良となり、完全なゲル化が起こらない傾向にある。また、粒子径が小さすぎるとアクリルゾルの貯蔵安定性が不十分となる傾向にある。そこで要求性能に合わ

せ、粒子径を最適化することが好ましい。

【0012】本発明に用いるアクリル重合体粒子 (I) の製造方法は、その粒子構造が中心部から最外部に向けて特定のモノマーからなる構成単位の構成比率が多段階もしくは連続的に変化する構造となるものであれば特に限定されるものではないが、アクリル重合体粒子 (I) を含むエマルションが効率よく得られる点では、乳化重合法が特に好ましい。得られたアクリル重合体粒子

(I) を含有するエマルションは、例えばスプレードライ法、もしくは酸又は塩析により凝固・乾燥させることによって、本発明のアクリル重合体粒子 (I) が得られる。

【0013】本発明に用いるアクリル重合体粒子 (I) を構成する (メタ) アクリレート単位 (a-1) は、可塑剤との親和性が高い成分であり、この具体例としては、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、及びtert-ブチルアクリレート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用して用いても良い。

【0014】また、本発明に用いるアクリル重合体粒子 (I) を構成するメタクリレート単位 (b-1) は、可塑剤との相溶性の低い成分であり、具体例として、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートが挙げられ、これらのいずれか一方あるいは両方を使用することができる。(b-2) 成分である不飽和カルボン酸単位としては、具体例として、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸が挙げられ、これらを単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0015】本発明に用いるアクリル重合体粒子 (I) においては、前述のようなグラジエント構造を形成させるために、前記 (メタ) アクリレート成分 (a-1) を含むモノマー混合物 (I-a) と、前記メタクリレート成分 (b-1) 及び前記不飽和カルボン酸成分を含むモノマー混合物 (I-b) とを、その配合割合を多段的または連続的に変化させながら重合を行うことが好ましい。

【0016】モノマー混合物 (I-a) としては、(a-1) 成分の他に、可塑剤との相溶性が良好な成分として不飽和カルボン酸成分 (a-2) を混合してもよい。また、可塑剤との相溶性及び貯蔵安定性のバランスを調整するために、成分 (a-1) 成分および (a-2) 成分以外のモノマー成分 (a-3) を混合してもよい。

【0017】この (a-2) 成分である不飽和カルボン酸の具体例としては、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等から選ばれる少なくとも一種の不飽和カルボン酸が挙げられる。

【0018】また (a-3) 成分である (a-1) 成分と (a-

2) 成分以外のモノマーの具体例としては、炭素数 1 ~ 13 のアルコールの (メタ) アクリレート、アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられる。これらは一種又は 2 種以上を併用して用いても良い。

【0019】これら(a-1)成分、(a-2)成分及び(a-3)成分の比率は、硬化塗膜の可撓性の点から (a-1) / (a-2) / (a-3) = 50 ~ 100 / 0 ~ 40 / 0 ~ 40 (重量%) であることが好ましい。特に好ましくは、(a-1) / (a-2) / (a-3) = 70 ~ 90 / 0 ~ 5 / 0 ~ 5 (重量%) である。

【0020】また、モノマー混合物 (I-b) としては、(b-1)成分の他に、可塑剤との相溶性が低い成分として不飽和カルボン酸単位(b-2)を混合してもよい。また、可塑剤との相溶性及び貯蔵安定性のバランスを調整する目的で(b-1)成分と(b-2)成分以外のモノマー単位(b-3)を混合して用いてもよい。

【0021】(b-2)成分の具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

【0022】また、(b-3)成分の具体例としては、炭素数 1 ~ 13 のアルコールの (メタ) アクリレート、アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられる。これらは一種又は 2 種以上を併用して用いても良い。

【0023】これら (b-1) 成分、(b-2) 成分、及び (b-3) 成分の比率は、アクリルゾルの貯蔵安定性の点で、(b-1) / (b-2) / (b-3) = 60.5 ~ 99.5 / 0.5 ~ 10 / 0 ~ 29.5 (重量%) であることが好ましい。特に好ましくは、(b-1) / (b-2) / (b-3) = 75 ~ 99 / 1 ~ 5 / 0 ~ 20 (重量%) である。

【0024】本発明のアクリル重合体粒子 (I) において、モノマー混合物(I-a)とモノマー混合物(I-b)の混合

比率は、混合するモノマーの選択により異なるが、可塑剤との相溶性、本発明のアクリルゾルの造膜性、貯蔵安定性、等の目的性能を考慮すると、(I-a) / (I-b) = 30 / 70 ~ 70 / 30 が好ましい。

【0025】本発明の (II) 成分である可塑剤は、特に限定されないが、通常塩ビゾルで汎用されているジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレートなどの溶解力の高いジアルキルフタレート系可塑剤を使用することができる。特にジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等が、安価で工業的にも好ましい。

【0026】本発明に用いる可塑剤 (II) の使用量は、アクリル重合体粒子 (I) 100 重量部に対して 50 ~ 500 重量部であることが好ましい。この可塑剤の使用量が (I) 成分 100 重量部に対して 50 重量部より少ないと、アクリルゾルの粘度が高くなり塗工不能となる場合があり、500 重量部より多い場合には、可塑剤の含有量が多くなりすぎて、ゲル化させた硬化被膜は可塑剤がブリードアウトしやすくなる傾向にある。

【0027】本発明に用いる充填剤 (III) は、アクリルゾルを増量し、着色することにより隠蔽性を付与できる成分であれば、特に限定しない。この具体例としては、炭酸カルシウム、パライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土、カオリン、タルク、ペントナイト、ガラス粉末、砂、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カーボンブラック、金属石けん、染料、顔料等が挙げられる。特に好ましくは、アクリルゾルを増量する目的で、炭酸カルシウム、二酸化チタン等が挙げられる。

【0028】本発明に用いる (III) 成分の使用割合は、アクリル重合体粒子 (I) 100 重量部に対して 50 ~ 500 重量部であることが好ましい。この使用量がアクリル重合体粒子 100 重量部に対して 50 重量部より少ない場合には、アクリルゾルの各種性能が発現しにくくなる傾向にあり、500 重量部より多い場合には、アクリルゾルの粘度が高くなりすぎる傾向にある。

【0029】本発明のアクリルゾルには、前記 (I) ~ (III) 成分の他に、希釈剤として例えば、ミネラルターベン等を加えてオルガノゾルとすることもできる。更に目的に応じて、接着促進剤、レベリング剤、タック防止剤、離型剤、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、香料等の各種の添加剤を配合することができる。

【0030】本発明のアクリルゾルは各種用途で適用することができ、例えば刷毛塗り法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、ロールコーティング法、カーテンフローコーティング法、静電コーティング法等で用いられるコーティング材料や、ディップモールディング法、キャストモールディング法、スラッシュモールディング法、ローテーショ

ナルモールディング法等で用いられる成型用材料として用いることができる。

【0031】本発明のアクリルゾルを用いてゲル化させて得られる硬化塗膜は、ゲル形成温度が70～260℃の範囲であれば処理時間が30秒～90分の範囲で形成することができ、アクリルゾルの組成により適宜この範囲の条件を適宜選択して行えばよい。また、用途によっては、得られた硬化塗膜に、印刷、エンボス加工、発泡処理を行うこともできる。

【0032】本発明のアクリルゾルは、塗料、インキ、10 接着剤、粘着剤、シーリング剤等に応用でき、雑貨、玩具、工業部品、電気部品等の成型品にも応用できる。また、例えば紙や布等に適用すると、人工皮革、敷物、医療、防水シート等を得ることができ、金属板に適用すれば防蝕性金属板とすることができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。但し、実施例中の部は重量部を示す。

【0034】〔評価方法〕

【0035】〈ゾル性能〉

粘度変化：6日間放置後の粘度（25℃）／初期粘度（25℃）を、東京計器（株）のE型粘度計により測定した。

○…<2.0

△… 2.0～3.0

×…>3.0

貯蔵安定性：アクリルゾルを調製して25℃で6日間放置した後に、基材に塗布し塗工性を評価した。

○…塗工可能

△…部分ゲル化により増粘し、塗工が困難

×…ゲル化が進行し、増粘が激しく塗工不可能

【0036】〈塗膜性能〉

非ブリードアウト性：硬化塗膜を形成した後、10℃、1週間保持後の該塗膜表面を指触にて評価した。

○…ブリードアウトなし

×…ブリードアウトあり

塗膜均一性：200℃で焼き付けを45秒間行った後の硬化塗膜の状態を目視にて評価した。

○…ポリマーの熱融着が良好で平滑な塗膜

△…ポリマーの熱融着が一部不良で凹凸のある塗膜

×…ポリマーの熱融着が不良で凹凸の多い塗膜

可撓性：硬化塗膜を形成した後、180度折り曲げて、該塗膜の状態を目視にて評価した。

○…クラックなし

×…クラックあり

【0037】〔実施例1〕

〔モノマー混合物（A1）の調製〕イソブチルメタクリレート120部、ブチルアクリレート60部、メチルメタクリレート120部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製；商品名：エマルゲン90 50

5）6.0部を混合してモノマー混合物（A1）306部を調製した。

【0038】〔モノマー混合物（B1）の調製〕メチルメタクリレート550部、メタクリル酸7.2部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製；商品名：ペレックスOTP）6部を混合し、モノマー成分（B1）563.2部を調製した。

【0039】〔アクリル重合体粒子の製造（6分割滴下重合）〕5リットルの4つ口フラスコに、純水1294部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製；商品名：エマルゲン910）7.8部、過硫酸カリウム1.8部、を投入し、窒素雰囲気中、1300rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。次に、予め調製したモノマー混合物（A1）の5/12量とモノマー混合物（B1）の1/12量を混合したモノマー混合物を、前記フラスコ中に30分間かけて滴下し、30分間保持し、第一段目の乳化重合を行った。次に、第一段目に重合した粒子をシード粒子として、表1に示す条件で第2段目～第6段目まで滴下・保持を繰り返して乳化重合を行い、1時間保持した。さらに、80℃に昇温して1時間保持後、乳化重合を終了し、乳白色エマルジョン（固形分40.1%）を得た。

【0040】

【表1】

	(A1)	(B1)	滴下時間	保持時間
第1段目	5/12	1/12	30分	30分
第2段目	3/12	1/12	30分	30分
第3段目	3/12	2/12	30分	30分
第4段目	1/12	2/12	30分	30分
第5段目	—	3/12	30分	30分
第6段目	—	3/12	30分	30分

【0041】得られたエマルジョンをスプレードライヤー（大川原化工機社製；商品名：L-8型）を用いてチャンバー入口温度120℃、チャンバー出口温度80℃、アトマイザー回転数25000rpmに設定し、噴霧乾燥を行い粉体化し、平均粒径18μmのアクリル重合体粒子を得た。そこで、この得られた粒子を電子顕微鏡（日本電子（株）製）にて観察した結果、1μm以下の一次粒子が凝集し、18μm前後の球状粒子を形成していた。次に、得られたアクリル重合体粒子100部に、ジオクチルフタレート80部、炭酸カルシウム（竹原化学工業（株）製；商品名：ネオライトSP）70部、ミネラルターペン20部を加えてアクリルゾルを得た。

【0042】このゾルの物性評価をした結果、初期粘度は3200cps、25℃で6日間放置した後の粘度（25℃）は3900cpsであり、貯蔵安定性は実用上十分なものであった。このゾルをブリキ板にナイフコ

ーターを用いて 50 μ m 厚に塗布し、200℃で45秒間加熱してゲル化させ、均一な硬化塗膜を得た。この硬化塗膜は10℃で1週間保持した後も可塑剤のブリードはなく、可塑剤との相溶性は良好であった。また、この硬化塗膜は180度折り曲げてもクラックの発生はなく、十分な可撓性を有していた。

【0043】[実施例2, 3, 比較例1~4] 実施例1と同じ方法で表2に示す6種類のアクリル重合体粒子を得た。

【0044】

【表2】

	アクリル重合体粒子の組成 (wt.%)				重量比 (A)/(B)
	モノマー成分 (A)		モノマー成分 (B)		
実施例 1	A1	iBMA/n-BA/MMA 40/20/40	B1	MMA/MAA 98.6/1.4	35/65
実施例 2	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B2	MMA/EMA/AA 88/10/2	40/60
実施例 3	A3	iBMA/n-BA/EMA/MMA/AA 50/20/17/12/1	B3	MMA/MAA 99/1	45/55
比較例 1	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B3	MMA/MAA 99/1	20/80
比較例 2	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B3	MMA/MAA 99/1	75/25
比較例 3	A4	iBMA/n-BA/EMA/MMA 12/20/18/55	B3	MMA/MAA 99/1	40/60
比較例 4	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B4	MMA/EMA/MAA 57/42/1	40/60
比較例 5	A5	iBMA/n-BA/MMA 40/20/40	B1	MMA/MAA 98.6/1.4	35/65
比較例 6	A6	nBMA/n-BA/EMA/MMA 58/17.1/16.6/8.3	B5	MMA/MAA 98.7/1.3	35.2/64.8

【0045】表中の略号は、以下の通りである。

iBMA : イソブチルメタクリレート

nBMA : ノルマルブチルメタクリレート

nBA : ノルマルブチルアクリレート

EMA : エチルメタクリレート

MMA : メチルメタクリレート

MAA : メタアクリル酸

AA : アクリル酸

次に、可塑剤としてジイソニルフタレートを用いる以外は、実施例1と同様にして、アクリルゾル及びこれを用いて硬化塗膜を得た。これらの評価結果は、表3に示す。

【0046】[比較例5] モノマー混合物 (A1) 1/6量と、モノマー混合物 (B1) 1/6量とを混合したモノマー混合物を、第1段目から第6段目までそれぞれ均等に滴下する以外は、実施例1と同様な手段で重合し、グランジエント型組成構造を持たない重合体粒子を得て、アクリルゾルを調製した。そして、実施例1と同様にして、得られたアクリルゾル、及びこれを用いて硬化塗膜を得た。この評価結果は表3に示す。

【0047】[比較例6] 5リットルの4つ口フラスコに、純水1251部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (花王 (株) 製; 商品名: エマルゲン910) 8.5部、過硫酸カリウム1.0部を投入し、窒素雰囲気中、150rpmで撹拌しながら70℃に昇温し

た。この中に、第1段目の滴下モノマーとして、n-ブチルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレート41.4部、エチルメタクリレート40部、メチルメタクリレート20部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム (花王 (株) 製; 商品名: ペレックスOTP) 5部を混合したモノマー混合物 (A6) を2時間かけて全量滴下し、さらに1時間保持して、シード粒子を重合した。

次に最外部のモノマー混合物として、メチルメタクリレート445部、メタクリル酸6部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム (花王 (株) 製; 商品名: ペレックスOTP) 5部を混合したモノマー混合物 (B5) を2時間かけて全量滴下し、さらに2時間保持し、80℃に昇温し1時間保持してシード重合を終了し、コア・シェル型の2層構造を有する重合体粒子含有のエマルションを得た。得られたエマルションを、実施例1と同様に粉体化して得たアクリル重合体粒子を実施例1と同様の可塑剤などを配合して、アクリルゾルを作成した。

【0048】得られたアクリルゾルは、貯蔵安定性は良好なものの、ゲル化膜が不透明で完全に均一な膜にならず、部分的に層剥離していた。また、ゲル化膜を180度に折り曲げた場合、細かなクラックが発生し、可撓性不足であった。

【0049】

【表3】

	アクリルゾルの性能		塗膜性能		
	粘度変化	貯蔵安定性	非ブリードアウト性	均一性	可撓性
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○～△	○	○	○	○
実施例 3	○	○～△	○	○	○
比較例 1	○	○	×	△	×
比較例 2	×	×	○	○	○
比較例 3	○	○	×	△	×
比較例 4	×	×	○	○	○
比較例 5	×	×	○	○	○
比較例 6	○	○	×	△	×

【0050】比較例 1 は、モノマー成分 (A) のトータル量が少ないため、アクリルゾルの貯蔵安定性は良好なもの、ゲル化した硬化塗膜は可塑剤のブリードアウトが発生した。比較例 2 は、モノマー成分 (B) のトータル量が少ないためアクリル重合体粒子の耐可塑剤性が不足しているため、室温でアクリル重合体粒子の溶解が始まり、アクリルゾルの粘度が上昇し、貯蔵安定性が不良となった。比較例 3 は、モノマー成分 (A) 中の MMA の量が多すぎるため、アクリル重合体粒子と可塑剤との相溶性が不足し、ゲル化した硬化塗膜は可塑剤のブリー

ドアウトが発生した。また、比較例 4 では、モノマー成分 (B) 中の MMA 量が少なすぎたため、室温でアクリル重合体粒子の溶解が始まり、アクリルゾルの粘度が上昇し、貯蔵安定性が不良となった。

【発明の効果】このように、本発明のアクリルゾルは、焼却時に塩化水素ガスを発生することがなく、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレートなど汎用の安価で工業的に有利な可塑剤を用いて、実用に耐えうるプラスチックおよびオルガノゾルを得ることができ、その工業的意義は大である。